



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 10 876 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
B 05 D 7/26
C 09 D 183/00

⑲ Aktenzeichen: 199 10 876.5
⑳ Anmeldetag: 11. 3. 1999
㉑ Offenlegungstag: 5. 10. 2000

DE 199 10 876 A 1

⑦① **Anmelder:**

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑦④ **Vertreter:**

PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80336
München

⑦② **Erfinder:**

Sandrock, Johannes, Dipl.-Chem., 77694 Kehl, DE;
Schottner, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 91560
Heilsbronn, DE

⑤⑤ **Entgegenhaltungen:**

DE	196 24 972 C2
DE	38 36 815 C2
DE	197 15 427 A1
DE	40 17 075 A1
EP	5 71 187 A1
EP	4 50 625 A1
EP	3 65 027 A2
WO	92 08 723 A1
JP	08-1 04 710 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Verfahren zur Herstellung einer bewitterungsbeständigen Beschichtung**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Witterungsbeständigen Beschichtung auf Substraten, bei dem auf dem Substrat eine Beschichtung durch hydrolytische Kondensation einer hydrolysierbaren Siliciumverbindung hergestellt wird, wobei die hydrolytische Kondensation mit einer hydrolysierbaren Siliciumverbindung durchgeführt wird, die ein blockiertes Isocyanat aufweist.

DE 199 10 876 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer bewitterungsbeständigen Beschichtung bei dem eine Beschichtung aus einer hydrolysierbaren Siliciumverbindung aufgebracht wird, die ein kovalent gebundenes, blockiertes Isocyanat aufweist.

Beschichtungen auf Substraten auf der Basis von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen sind bekannt. Insbesondere die Stoffklasse der sogenannten "ORMOCERE" wurde in den letzten Jahren eingehend, insbesondere mit Bezug auf Beschichtungen von verschiedenen Substraten untersucht. In der EP 0 450 625 A1 ist eine derartige "ORMOCERE"-Beschichtung zum Beschichten von Kunststoffsubstraten beschrieben. Hierbei werden hydrolysierbare Siliciumverbindungen auf einem Substrat abgeschieden, durch Bestrahlung gehärtet und anschließend einer thermischen Nachhärtung unterzogen. Weitere derartige Verfahren und Beschichtungen sind aus der EP 0 365 027 A2 wie auch aus der DE 38 36 815 bekannt.

Nachteilig bei all diesen, bisher aus dem Stand der Technik bekannten hybriden Sol-Gel-Schichten (ORMOCERE) ist, daß die bisher zugänglichen Schichten nicht im Außenbereich eingesetzt werden konnten, da unter dem Einfluß von Licht, Feuchtigkeit und/oder Temperaturwechsel keine stabilen Schichten erhältlich waren.

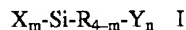
Ausgehend hiervon ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein neuartiges Verfahren zum Herstellen von Beschichtungen auf Substraten anzugeben das zwar auf der Basis der bisher im Stand der Technik bekannten hybriden Sol-Gel-Schichten mit (ORMOCERE) beruhen soll, das aber zu Schichten führt, die auch unter Bewitterungsverhältnissen wie sie im Außenbereich vorliegen, über längere Zeit stabil bleiben.

Die Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß wird somit der Einsatz von blockierten Isocyanatosilanen im Sol-Gel-Prozeß vorgeschlagen. Erst durch Temperaturerhöhung wird das Isocyanat deblockiert und kann mit verschiedenen zum Teil bekannten weiteren hydrolysierbaren Siliciumverbindungen und/oder Metallverbindungen und/oder organischen Polymeren Verknüpfungsreaktionen eingehen. Die wichtigsten sind dabei die Umsetzung mit Hydroxygruppen, Aminen, Wasser und die der jeweiligen Reaktionsprodukte mit einem weiteren Isocyanat. In Fig. 1 ist ein entsprechendes Reaktionsschema wiedergegeben, das die Reaktionsmöglichkeiten der Isocyanate mit Aminen, Wasser und Hydroxygruppen zeigt.

Überraschenderweise hat es sich nun herausgestellt, daß die Beschichtungen, die mit derartigen blockierten Isocyanatosilanen hergestellt worden sind, überlegene Eigenschaften in bezug auf die Haftung, Vergilbung, Rißbildung und den Glanzverlust aufweisen. Die Anmelderin konnte zeigen, daß die neuen Schichtmaterialien bis zu 1500 Stunden im QUV-B Test (40°C/60°C) ohne erkennbare Veränderung stabil sind.

Erfindungsgemäß wird die bewitterungsbeständige Beschichtung so hergestellt, daß die hydrolytische Kondensation mit 20 bis 100 Mol-% bevorzugt 50 bis 90 Mol-%, bezogen auf die monomeren Ausgangskomponenten durchgeführt wird, wobei eine hydrolysierbare Siliciumverbindung der allgemeinen Formel I



eingesetzt wird. Die Reste in der allgemeinen Formel I haben dabei folgende Bedeutung:

X ist gleich oder verschieden und kann Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder -NR'(R' -H und/oder Alkyl) bedeuten und die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Arylalkenyl, Alkenylaryl, Arylalkinyl oder Alkynylaryl darstellen, wobei diese Reste durch O- oder S-Atome oder die Gruppe -NR' oder NHC(O)O- unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amino-, Amid-, Aldehyd-, Keto-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppen tragen können und Y ein blockiertes Isocyanat ist mit m = 1 bis 3 und n = 1 bis 3. Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel I sind besonders bevorzugt: mit 3,5-Dimethylpyrazol oder mit 1,2,4-Triazol blockiertes 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan.

Wie aus der allgemeinen Formel I hervorgeht, weist der Rest R am Silicium 1 bis 3 Isocyanatgruppen auf. Diese Isocyanatgruppen können mit allen aus dem Stand der Technik bisher bekannten Blockierungsreagenzien für Isocyanate umgesetzt und so blockiert werden. Zwei Beispiele sind in Fig. 2 wiedergegeben. Das Isocyanatosilan wurde dabei in stöchiometrischer Menge mit 3,5 Dimethylpyrazol und 1,2,4 Triazol umgesetzt. Die so erhaltenen blockierten Isocyanatosilane können dann ohne weitere Reinigungsschritte zum Synthetisieren der Beschichtungssysteme eingesetzt werden.

Die wie vorstehend beschrieben hergestellten blockierten Verbindungen können dann mit jeder Art von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen und Metallalkoxiden co-kondensiert werden um ein anorganisches Netzwerk zu generieren. Auch ist eine Vernetzung mit rein organischen Verbindungen möglich.

Bevorzugte Verbindungen mit denen die blockierten Isocyanatosilane umgesetzt werden können, sind durch die allgemeine Formel II definiert



In der Formel II besitzen dabei die Reste X, R und der Index m die gleiche Bedeutung wie vorstehend bei der allgemeinen Formel I angegeben während n 1 bis 4 sein kann. Der Rest Z kann dabei eine oder mehrere Hydroxygruppen, eine Aminogruppe oder eine Epoxyfunktion tragen. Diese Verbindungen können dann wie im Reaktionsschema nach Fig. 1, mit dem blockierten Isocyanat umgesetzt werden. Bevorzugt ist hierbei, wenn Verbindungen der allgemeinen Formel II eingesetzt werden, die über mehrere funktionelle Gruppen Z verfügen, d. h. z. B. sogenannte Silanpolyole oder Silane, die mehrere NH₂-Gruppen oder Epoxygruppen tragen. In den Fig. 3 bis 6 sind bevorzugte Herstellungsbeispiele von derartigen hydroxyfunktionalisierten Silanen und Epoxyverbindungen angegeben. Fig. 2 zeigt dabei die Additionsreaktion von Mercaptosilan an Epoxypropanol, Fig. 4 die Additionsreaktion von 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO) an Epoxy-

ypopropanol und Fig. 5 die Synthese eines hydroxyfunktionalisierten Polysiloxans. Fig. 6 gibt das Reaktionsschema der Synthese eines Silans aus den Edukten Isocyanatopropyltriethoxysilan und Epoxypropanol wieder.

Bei der Herstellung der bewitterungsbeständigen Beschichtung nach der Erfindung ist es auch möglich, wie bisher schon aus der hybriden Sol-Gel-Chemie im Stand der Technik bekannt, daß die Hydrolyse in Gegenwart von 0 bis 40 Mol-% einer Metallverbindung der allgemeinen Formel III



durchgeführt wird. Beispiele für Metalle sind hierbei Zinn, Titan, Zirkon und Aluminium. Der Rest R der gleich oder verschieden sein kann, ist aus Halogen, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl und Hydroxy ausgewählt, wobei es auch möglich ist, daß einige dieser Reste ganz oder teilweise durch einen Chelatliganden ersetzt sein können. Für den Fall, daß das Metall Aluminium ist, ist X gleich 3 und für die Fälle, für die das Metall Titan, Zinn und Zirkon ist, ist X gleich 4.

Besonders hervorzuheben beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren ist es, daß auch zusätzlich noch vor, während oder nach der Hydrolyse eine organische Verbindung (nicht siliciumhaltig) zugegeben werden kann. In diesem Falle ist es nur erforderlich, daß die organische Verbindung mindestens eine Hydroxygruppe, eine Aminogruppe oder eine Anhydridfunktion aufweist, damit eine entsprechende Reaktion mit dem deblockierten Isocyanat durchgeführt werden kann. Spezielle Beispiele hierfür sind Benzol-tricarbonsäureanhydrid (BTCA), Tris-(Hydroxyethyl)-Isocyanurat, 2,2-Bis-(4 Hydroxycyclohexyl)-propan (hydriertes Bisphenol A, HBPA).

Bei der Herstellung der bewitterungsbeständigen Beschichtung kann mit den vorstehend näher beschriebenen Edukten in einer an und für sich bekannten Weise die hydrolytische Kondensation auch in Gegenwart eines sauren oder basischen Kondensationskatalysators durchgeführt werden. Grundsätzlich können auch bei dem Verfahren nach der Erfindung bei der Hydrolyse Additive zugesetzt werden, die ausgewählt sind aus organischen Verbindungen, Verlaufsmittel, Färbemittel, UV-Stabilisatoren, Füllstoffe, Viskositätsregler, Gleitmittel, Netzmittel, Antiabsetzmittel und/oder Oxydationsinhibitoren oder Mischungen davon. In bezug auf die Kondensationskatalysatoren und die Additive wird auf den Offenbarungsgehalt der DE 38 36 815 sowie auf die EP 0 450 625 A1 Bezug genommen.

Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren die Substratoberfläche vor dem Aufbringen des Beschichtungsmaterials vorbehandelt wird. Als Vorbehandlungsverfahren kommen hierbei alle bisher aus dem Stand der Technik bekannten Vorbehandlungsverfahren in Frage, besonders das Aufbringen eines Primers, d. h. eines Haftvermittlers oder Verfahren bei denen die Oberfläche ausgeheizt, ausgelaugt oder mittels wäßriger bzw. organischer Medien vorgereinigt und/oder einer elektrischen Entladung ausgesetzt wird.

Zur Aushärtung der Beschichtung ist es dabei vorgesehen, diese einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 120 bis 300°C auszusetzen. Wie im Stand der Technik bisher bei den schon bekannten hybriden Sol-Gel-Schichten beschrieben, kann auch in Abhängigkeit von den Ausgangssystemen eine Behandlung mit Strahlung vorzugsweise mit IR, UV oder mit Mikrowellen erfolgen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

Beispiel 1

Beispiel 1 betrifft die Herstellung des Systems I aus DMP-IPTES, GPTES und BTCA (Benzoltricarbonsäure-anhydrid), die gemischt und mit der stöchiometrischen Wassermenge hydrolysiert wurden. Die Edukte wurden im Verhältnis von einem Teil BTCA zu drei Teilen DMP-IPTES und drei Teilen GPTES eingesetzt. Die Hydrolyse wurde durch die eingesetzte Carbonsäure BTCA katalysiert. Die möglichen Vernetzungsreaktionen sind in Abb. 7 wiedergegeben.

Das Beschichtungsmaterial wurde 45 min bei 180°C ausgehärtet. Die Schichten waren fest und transparent, die Schichtdicke betrug 3 µm. Die mechanischen Eigenschaften wurden mit Hilfe von Mikrohärt-Messungen bestimmt. Um die mechanischen Eigenschaften weiter zu verbessern, wurde bei der Synthese Tetraethoxysilan (TEOS) zur Erhöhung der anorganischen Quervernetzung in zwei unterschiedlichen Mengen zugesetzt. Es wurden 2 (System Ia) bzw. 4 Teile (System Ib) TEOS, bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge der aromatischen Säure, hinzugefügt. Durch diese Veränderung konnten die Universalhärte und die anderen mechanischen Kenndaten deutlich verbessert werden (Tab. 1).

Tab. 1

Veränderung der Universalhärte mit zunehmendem TEOS-Gehalt (45 min bei 180°C getempert)

Sys.	TEOS/ BTCA	HU [N/mm ²]	r _c [%]	E _{HU} - Modul [GPa]	HU _{plast} [N/mm ²]	Schicht- dicke [µm]
I	0	250	49	6,3	516	3
Ia	2	327	58	7,2	692	2,5
Ib	4	400	66	7,9	994	2

Die Stabilität der Systeme gegenüber Feuchtigkeit ist hoch. Ein Kurzzeittest von 4 Tagen Kondenswasserklimaprüfung hat gezeigt, daß keine Veränderungen der Schichten auftreten.

System I und dessen Varianten bieten daher eine neue ausgezeichnete Möglichkeit, hybride Beschichtungsmaterialien herzustellen, die neben ausgezeichneter mechanischer Beständigkeit auch Stabilität gegenüber Feuchtigkeit aufweisen.

5 Durch den ausschließlichen Einsatz von Ethoxysilanen zeichnen sie sich auch durch Methanolfreiheit aus.

Beispiel 2

Beispiel 2 zeigt die Synthese des Systems II. Als Edukte wurden BTCA und das blockierte Isocyanatosilan (DMP-IP-
10 TES) im Verhältnis 1 : 3 verwendet. DMP-IP-TES wurde im Überschuß eingesetzt, um die Carboxylgruppen möglichst vollständig umzusetzen. Die überschüssigen Isocyanatgruppen können verschiedene andere Vernetzungsreaktionen ein-
gehen (vgl. Fig. 1).

Die Synthese verläuft ähnlich wie die von System I. Die Hydrolyse ist nach 1 h Reaktionszeit bei RT abgeschlossen. Ein Vergleich der IR-Spektren des Beschichtungssols und der gehärteten Schicht zeigte, daß die für Fünfring-Imide cha-
15 rakteristische Bande bei 1770 cm^{-1} beim Härten entsteht. Noch deutlicher als die IR-Spektren zeigten die Raman-Spek-
tren das Entstehen der Imidverknüpfungen beim Härtingsprozeß.

Aus den spektroskopischen Untersuchungen kann geschlossen werden, daß die organische Vernetzung im gewünsch-
ten Sinn stattgefunden hat. Fig. 8 stellt den wahrscheinlichen Reaktionsablauf dar. Die Reaktion läuft in drei Schritten ab. Zuerst werden die Isocyanatgruppen deblockiert. Diese reagieren daraufhin mit den Carboxylgruppen unter Abspaltung
20 von CO_2 zu Amidgruppen. Ein Teil der Amidgruppen kann daraufhin unter Abspaltung von Wasser mit einer in ortho-Position
befindlichen Carboxylfunktion ein cyclisches Imid bilden.

Die Schichten sind nach der thermischen Härtung von 30 min bei 180°C hart und transparent. Die mechanischen Ei-
genschaften wurden mit Hilfe der Mikrohärtemessung untersucht. Tab. 2 faßt die Ergebnisse zusammen.

25 Tab. 2

Mechanische Kenndaten von System II (30 min bei 180°C gehärtet)

30 HU [N/mm ²]	r_e [%]	E_{HU} -Modul [GPa]	HU_{plast} [N/mm ²]	Schicht- dicke [μm]
35 366	48	8,1	705	3,5

40 Beispiel 3

Das System III entspricht im wesentlichen System II. Anstelle von einem Drittel der in System II eingesetzten Menge
DMP-IP-TES wurde jedoch APTES verwendet. Dies hat den Vorteil, daß ein Amid aus BTCA und APTES vor dem Här-
tungsschritt gebildet werden kann (Fig. 9).

45 Diese Umsetzung wurde vor der Hydrolyse durchgeführt, um eine Öffnung des Anhydrides durch Wasser zu verhinder-
n. Das gesamte Reaktionsgemisch wurde schließlich hydrolysiert und zum Beschichten eingesetzt. Der Reaktionsver-
lauf ist dem in Fig. 8 ähnlich, es wird nur weniger Blockierungsmittel (DMP) und CO_2 freigesetzt, wodurch sich die
Schrumpfungseigung während der Härtungsreaktion verringert. So können Schichtdicken oberhalb $10\text{ }\mu\text{m}$ erreicht wer-
den.

50 Die Schichten sind transparent und hart. Die mechanischen Eigenschaften wurden wieder mit Hilfe des Mikrohärte-
meßgerätes untersucht. Tab. 3 faßt die Ergebnisse zusammen. Sie entsprechen etwa denen von System II.

Tab. 3

55 Mechanische Kenndaten von Systemen III (30 min bei 180°C gehärtet)

60 HU [N/mm ²]	r_e [%]	E_{HU} -Modul [GPa]	HU_{plast} [N/mm ²]	Schicht- dicke [μm]
65 352	50	7,6	710	18

System III ist wie System II methanolfrei und läßt sich bei RT lagern, ohne daß unerwünschte Reaktionen stattfinden.
Die reaktiven organischen Gruppen sind geschützt (blockierte Isocyanate) oder haben schon reagiert (Amid-Bildung).

Beispiel 4

Die bisher beschriebenen Systeme mit DMP-IPTES nutzen zum Härten entweder eine Kombination vieler Reaktionen, von denen eine die Urethanbildung ist, oder das Isocyanat als verkapptes Amin, mit dessen Hilfe Imide oder Amide entstehen. Im Unterschied dazu ist das System IV ein Beschichtungssystem, welches ausschließlich Urethanverknüpfungen als organische Bindeglieder besitzt. Verwendet wurden dazu nur Edukte, die aliphatische oder cycloaliphatische Gruppen enthalten. Dadurch ist der Aufbau des Systems dem der 1K- oder 2K-Polyurethanlacke ähnlich, die u. a. in der Automobilindustrie als bewitterungsstabile Systeme eingesetzt werden.

System IV besteht aus einem Co-Hydrolysat von DMP-IPTES und ASB, welchem zur organischen Vernetzung Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat (THEIC) zugesetzt wurde. Fig. 10 zeigt die Triol-Komponente THEIC und das Produkt der Härtingsreaktion des Systems.

Die mechanischen Eigenschaften von Schichten wurden wie in den vorangegangenen Untersuchungen mit Hilfe von Mikrohärte-Messungen bestimmt (Tabelle 4).

Tab. 4

Mechanische Kenndaten von System IV (30 min bei 180°C gehärtet)

HU [N/mm ²]	r _e [%]	E _{HU} -Modul [GPa]	HU _{plast} [N/mm ²]	Schicht- dicke [μm]
323	48	7,1	623	5,0

Mit der Lagerung bei RT verändert sich die Härte dieses Systems. Tabelle 6 zeigt die Veränderung nach 3,5 Monaten Lagerung bei RT.

Tab. 6

Mechanische Kenndaten von Systemen IV (30 min bei 180°C gehärtet) nach 3,5 Monaten Lagerung bei RT

HU [N/mm ²]	r _e [%]	E _{HU} -Modul [GPa]	HU _{plast} [N/mm ²]	Schicht- dicke [μm]
296	42	6,9	525	5,2

Beispiel 5

System V ist eine Abwandlung von Formulierung IV. Anstelle des dreifach vernetzenden THEIC wurde als hydroxygruppen-tragende Komponente 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan eingesetzt. Die Verbindung kann auch als hydrodriertes Bisphenol A (HBPA) bezeichnet werden.

Aufgrund der im Vergleich zu System IV erwarteten weitausmaschigeren, organischen Verknüpfungen wurde zum Ausgleich der anorganische Anteil erhöht. Neben 50 mol-% DMP-IPTES wurden 30 mol-% ASB und 20 mol-% TEOS eingesetzt. Das Verhältnis von blockierten Isocyanatzu Hydroxygruppen betrug 1,2 : 1. Die mechanischen Eigenschaften einer Schicht, die nach Härtung bei 180 °C erhalten wurden, sind in Tabelle 6 dargestellt.

Mechanische Kenndaten von System V (45 min bei 180°C)

HU [N/mm ²]	r _e [%]	E _{HU} -Modul [GPa]	HU _{plast} [N/mm ²]	Schicht- dicke [μm]
378	56	7,7	831	3,0

Aufgrund des hohen anorganischen Anteils ist System V härter als System IV.

Bewitterungsbeständigkeit von System IV und V

Zur Untersuchung der Bewitterungsbeständigkeit wurde der QUV-B Test der Firma Q-Panel durchgeführt. Als Substrat wurde Aluminium eingesetzt. Die Proben werden cyclisch 4 h bei 40°C mit Wasser betaut und 4 h bei 60°C trocken mit UV-B Licht bestrahlt. Sie sind neben der Belastung durch Feuchtigkeit und UV-Licht auch einem regelmäßigen Temperatur- und Feuchtigkeitswechsel ausgesetzt.

Die Systeme IV und V wurden 1500 h im QUV-B-Test bewittert. In verschiedenen Zeitabständen wurden dem Test Proben entnommen und charakterisiert.

Schon bei der visuellen Beurteilung der Proben ist zu erkennen, daß die Schichten ein hohes Maß an Bewitterungsstabilität besitzen. Auch nach 1500 h sind keine gravierenden Schädigungen der Oberfläche (wie Vergilbung, Rißbildung, Ablösung) zu erkennen.

Veränderung des Glanzes während der Bewitterung

Da Beschichtungen nicht nur Schutzanforderungen zu genügen, sondern in den meisten Fällen auch dekorative Aufgaben zu erfüllen haben, darf sich der optische Eindruck auch nach Bewitterung nicht gravierend ändern. Glanzmessungen sind ein gutes Mittel, den optischen Eindruck meßtechnisch zu erfassen und Veränderungen zu quantifizieren. Da die Degradation einer Schicht meist mit dem Verlust der optischen Qualität einhergeht, kann auf diese Weise auch eine Aussage über die Beständigkeit des Systems gemacht werden. Die Glanzmessungen wurden unter Einstrahlwinkeln von 20°, 60° und 85° durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Fig. 11 und Fig. 12 dargestellt. Sie bestätigen die visuelle Beurteilung der Proben. System IV erleidet während der Bewitterungsphase praktisch keinen Glanzverlust. Der Glanz steigt sogar zunächst etwas an, bevor er nach 1000 h wieder leicht zurückgeht.

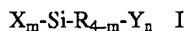
Mikromechanische Untersuchungen

Um ein möglichst umfassendes Bild der Veränderungen durch die Belastung im QUV-B Test zu erhalten, wurden unbewitterte und bewitterte Proben auch mit Hilfe der Mikrohärtemessung charakterisiert.

Die Fig. 13 und 14 zeigen, daß sich weder die Universalhärte noch die plastische Universalhärte durch die Bewitterung drastisch verändern.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer bewitterungsbeständigen Beschichtung auf Substraten wie Glas-, Metall- oder Polymeroberflächen bei dem auf dem Substrat eine Beschichtung durch hydrolytische Kondensation mindestens einer hydrolysierbaren Siliciumverbindung hergestellt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die hydrolytische Kondensation mit 20–100 Mol-%, bezogen auf die monomeren Ausgangskomponenten, mit einer hydrolysierbaren Siliciumverbindung der allgemeinen Formel I



durchgeführt wird, wobei X gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder -NR'(R'-H und/oder Alkyl) bedeuten und die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Arylalkenyl, Alkenylaryl, Arylalkinyl oder Alkinylaryl darstellen, wobei diese Reste durch O- oder S-Atome oder die Gruppen -NR' oder -N(H)C(O)O (Urethan) unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amino-, Amid-, Aldehyd-, Keto-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acyloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppen tragen können und Y ein blockiertes Isocyanat ist, mit m = 1 bis 3 und n = 1 bis 3.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Blockierung des Isocyanats Dimethylpyrazol, Butanonoxim, Acetonoxim, Malonsäuredialkylester, ε-Caprolactam eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse in Gegenwart von 0–80 Mol-%

einer weiteren Siliciumverbindung der allgemeinen Formel II



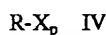
durchgeführt wird, wobei X, R, m die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und $n = 1-4$ ist sowie $Z = OH, NH_2, NH(CH_2)_2NH_2$ oder eine Epoxyfunktion ist. 5

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse in Gegenwart von 0-40 Mol-% einer Metallverbindung der allgemeinen Formel III



durchgeführt wird, wobei Me für Titan, Zirkon, Zinn oder Aluminium, steht und R das gleich oder verschieden sein kann, ausgewählt ist aus Halogen, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl und Hydroxy, wobei einige dieser Reste ganz oder teilweise durch einen Chelatliganden ersetzt sein können und X für Al₃ und für Ti und Zr₄ ist.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse in Gegenwart von einer weiteren Verbindung der allgemeinen Formel IV 15



durchgeführt wird, wobei R für einen organischen nicht siliciumhaltigen Rest steht und $X = OH, NH_2$ oder ein Anhydrid ist, mit $p = 1$ bis 5, vorzugsweise $p = 1$ bis 3, besonders bevorzugt $p = 2$. 20

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolysierbare Siliciumverbindung der allgemeinen Formel I bevorzugt mit DMP oder 1,2,4-Triazol block. 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan ist.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolysierbare Siliciumverbindung der allgemeinen Formel II bevorzugt 3-Aminopropyl-triethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyl-triethoxysilan, DAMO, ist. 25

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel IV bevorzugt BTCA, THEIC, HBPA ist.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolytische Kondensation in Gegenwart eines sauren, basischen oder metallorganischen Kondensationskatalysators durchgeführt wird. 30

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Hydrolyse Additive zugesetzt werden die ausgewählt sind aus organischen Verbindungen, Verlaufsmitteln, Färbemitteln, UV-Stabilisatoren, Füllstoffen, Viskositätsreglern, Gleitmitteln, Netzmitteln, Antiabsetzmitteln und/oder Oxidationsinhibitoren oder Mischungen davon. 35

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Substratoberfläche vor der Aufbringung des Beschichtungsmaterials mit einem Primer behandelt, ausgeheizt, ausgelaugt, mittels wäßriger bzw. organischen Medien vorgereinigt und/oder einer elektrischen Entladung ausgesetzt wird.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung durch Wärmebehandlung bei einer Temperatur bis 300°C vorzugsweise 110 bis 240°C und/oder durch Behandlung mit Strahlung vorzugsweise IR, Elektronenstrahlen, UV oder Mikrowellen ausgehärtet wird. 40

Hierzu 11 Seite(n) Zeichnungen

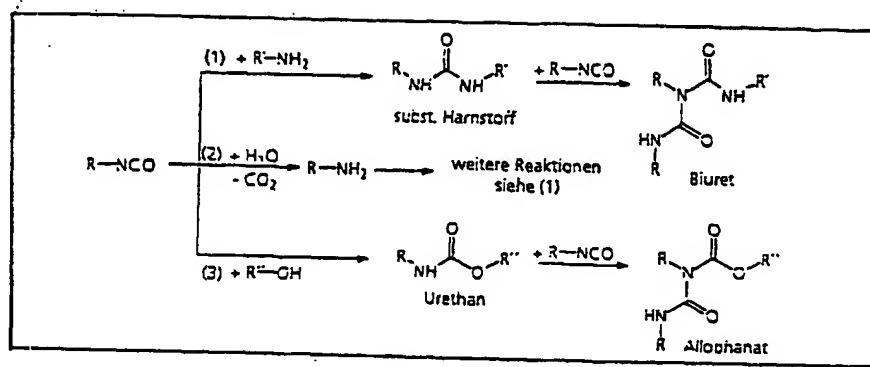


Fig. 1 : Wichtige Reaktionen von Isocyanaten

Fig. 2: Beispiele für Blockierungsreaktionen des Isocyanats

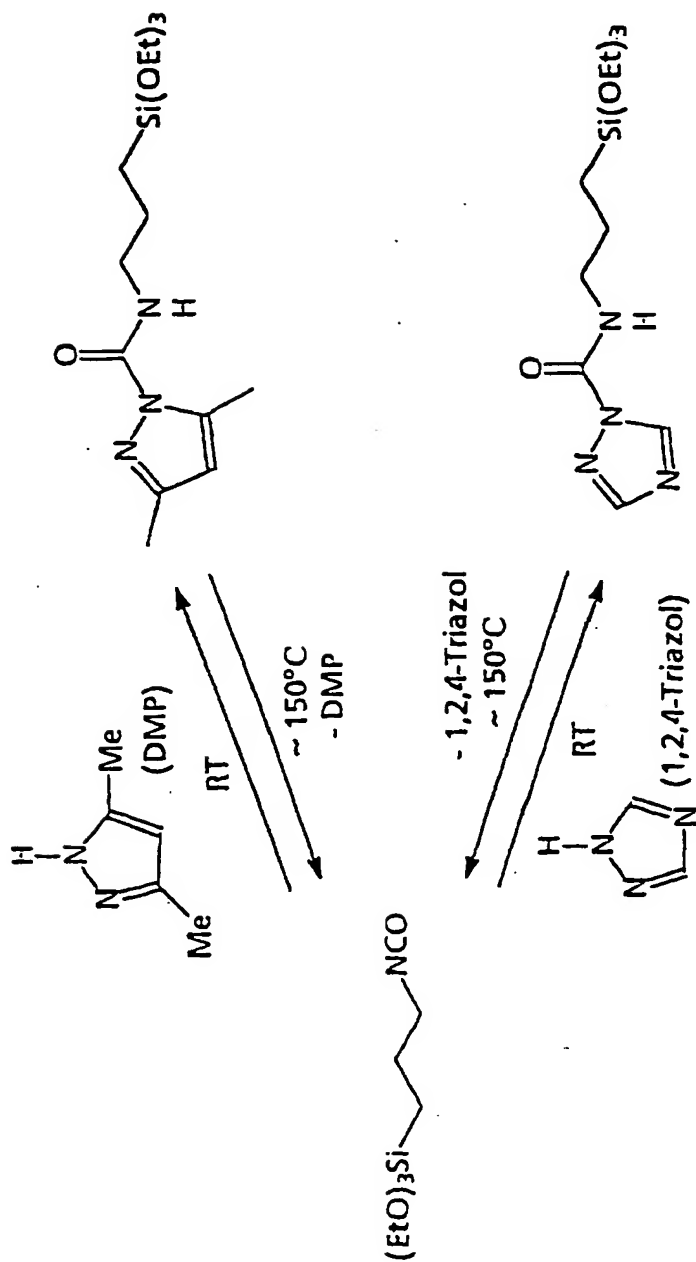


Fig. 3:

Additionsreaktionen von Mercaptosilan an Epoxypropanol

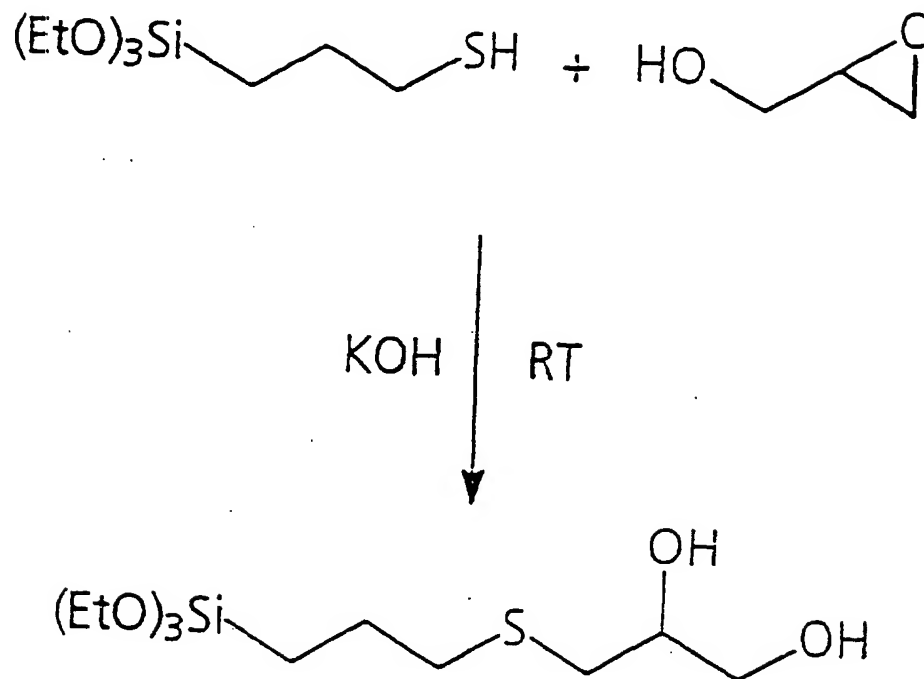


Fig. 4

Additionsreaktion von AMEO an Epoxypropanol

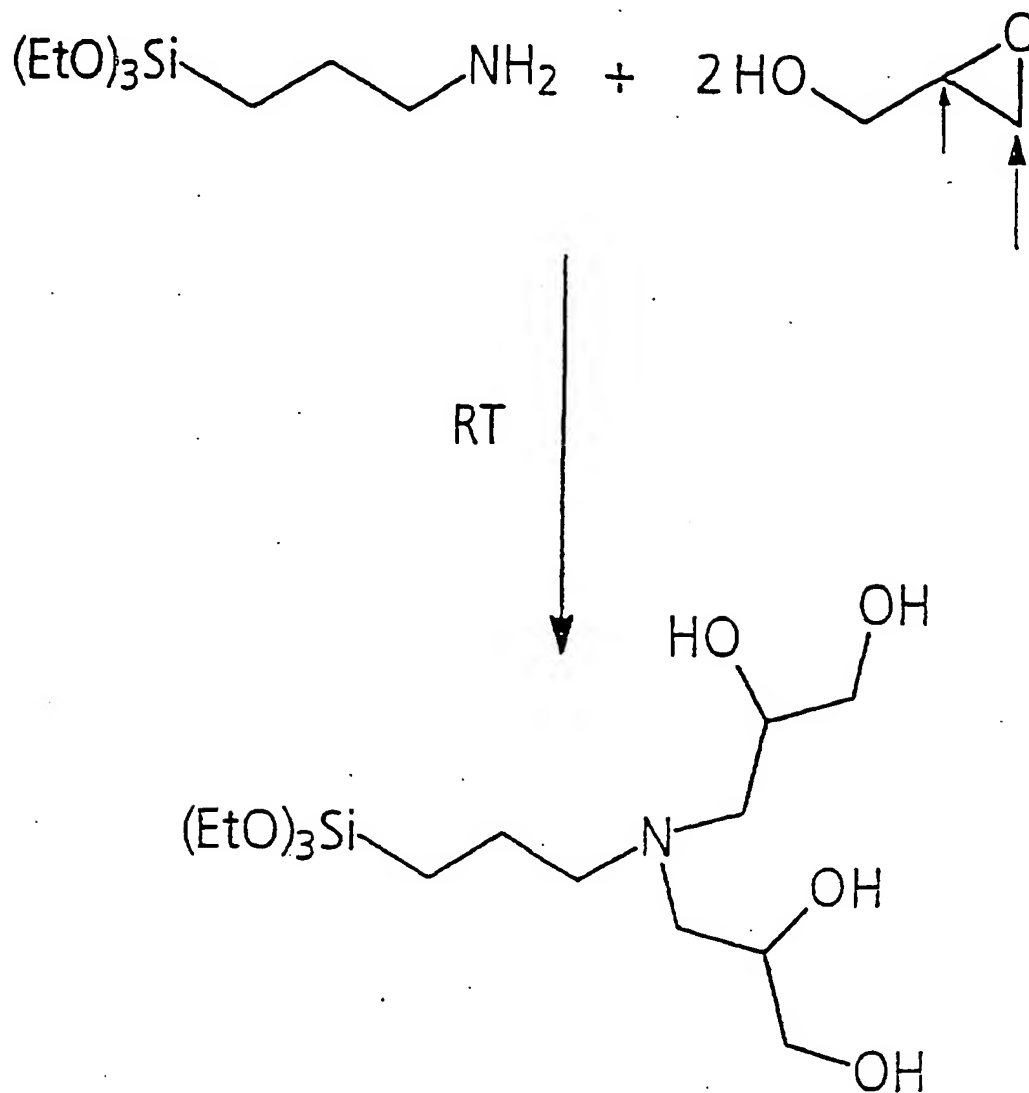


Fig. 6:

Reaktion eines Silans (PTES) mit Epoxypropanol

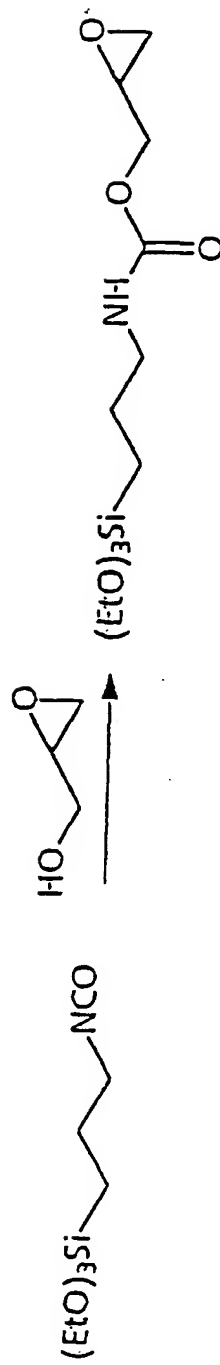
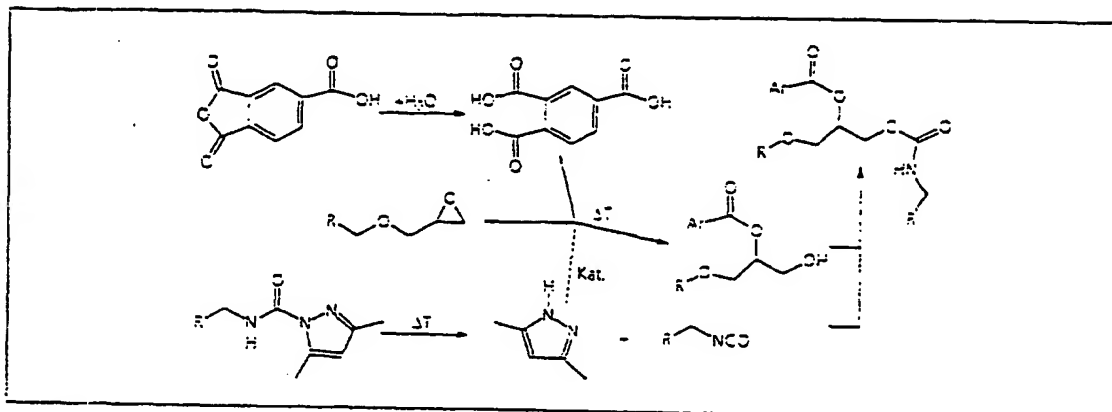


Fig. 7:

Mögliche organische Vernetzungsreaktion des
Systems I



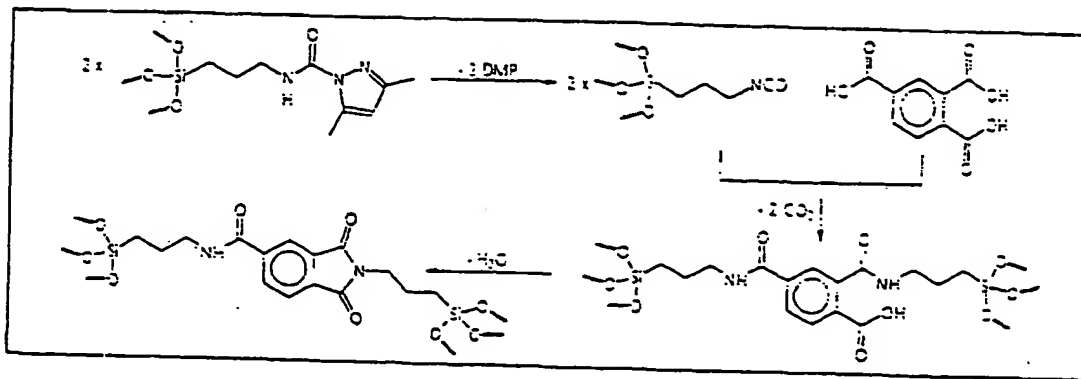


Fig. 8:

Härtungsreaktion von System II

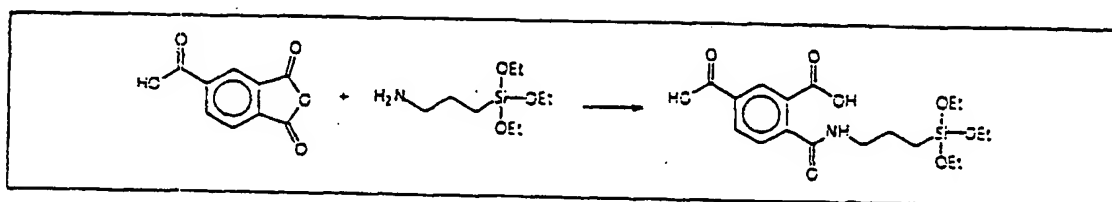


Fig. 9: Amidbildung durch Reaktion von APTES und BTCA

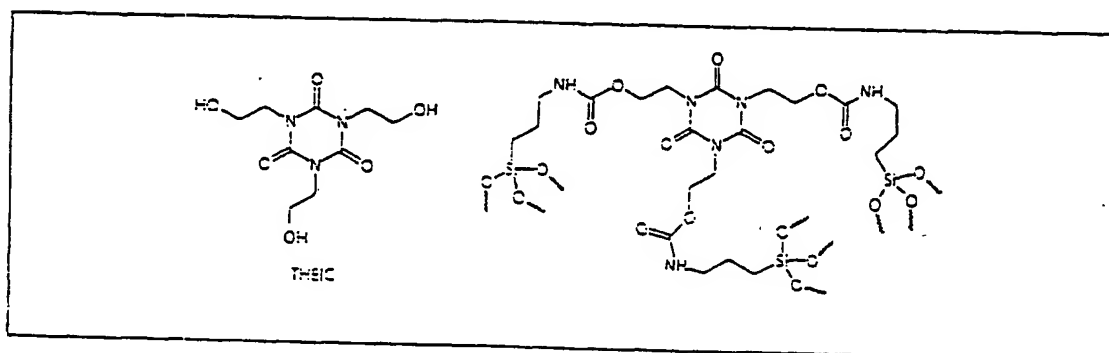


Fig. 10: Monomerer Triol und mögliches Produkt der Härungsreaktion von System IV

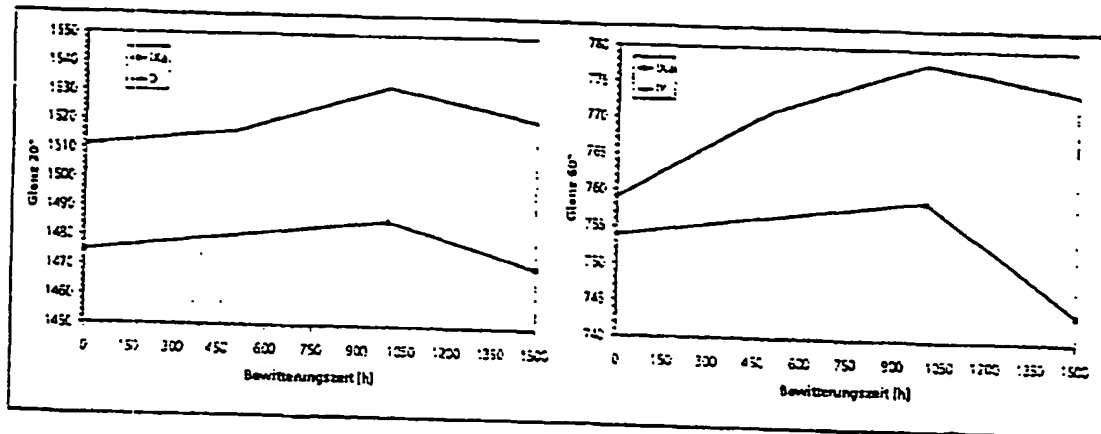


Fig. 11: Zeitabhängige Veränderung des Glanzes der Schichten IV und V bei Bewitterung im QUV-B Test (Glanzwerte bei 20° und 60°)

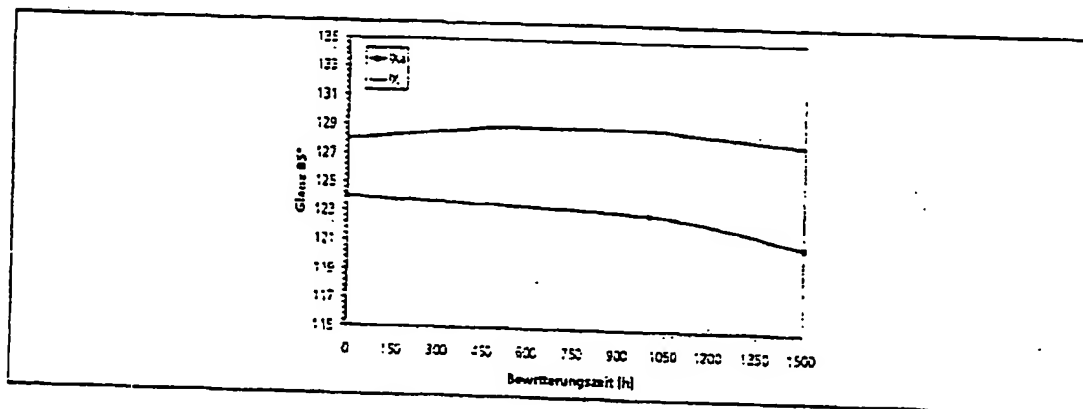


Fig. 12: Zeitabhängige Veränderung des Glanzes der Schichten IV und V bei Bewitterung im QUV-B Test (Glanzwerte bei 85°)

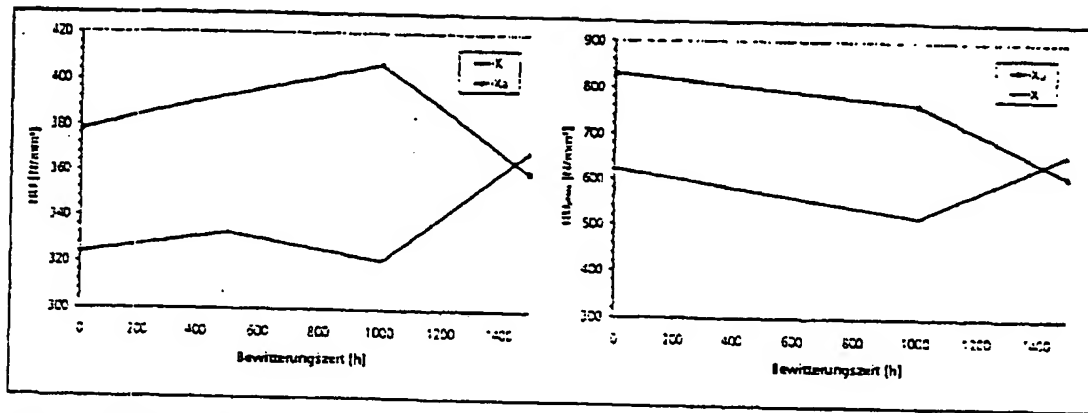


Fig. 13: Zeitabhängige Änderung der Universalhärte und der plastischen Universalhärte der Systeme IV und V nach Belastung im QUV-B Test

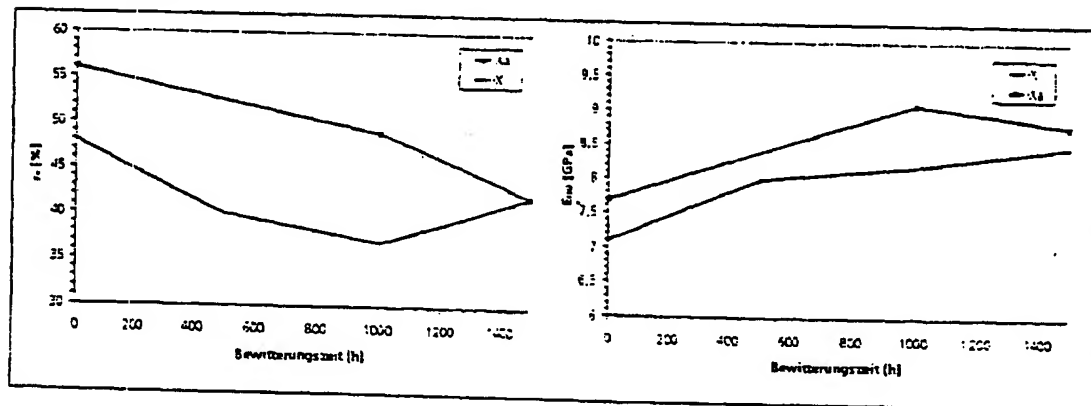


Fig. 14: Zeitabhängige Änderung der relativen elastischen Verformung und des E-Moduls (E_{HV}) der Systeme IV und V nach Belastung im QUV-B Test

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)